

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-082399

(43)Date of publication of application : 28.03.1995

(51)Int.Cl.

C08J 9/00
B29C 55/18
B29D 7/00
// B29K 27:12
C08L 27:18

(21)Application number : 05-249895

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 09.09.1993

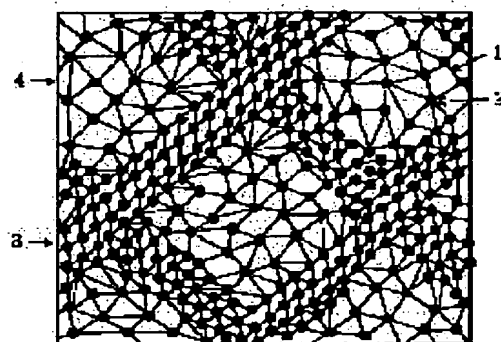
(72)Inventor : KANAZAWA SHINICHI
UNO ATSUSHI

(54) POROUS TETRAFLUOROETHYLENE RESIN BODY AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a porous tetrafluoroethylene resin body with improved tear and tensile strengths without impairing its porous structure and flexibility by applying a specific heat treatment to a porous tetrafluoroethylene resin body having a fine fibrous texture.

CONSTITUTION: A porous tetrafluoroethylene resin body having a fine fibrous texture consisting of fibers 1 and knots 2 linked with each other by the fibers 1 is heated to 300° C or above in the state of joining a reticulate solid structure (e.g. latticed gauze) to at least one area of the body. Thus, knot gathering parts 3 in which the distance between the knots is smaller than that in the surroundings are formed in sections where the solid structure is joined, while knot non-gathering parts 4 in which the distance between the knots is larger than that in the knot gathering parts 3 are formed in sections where the solid structure is not joined. Then, the knot gathering parts 3 are integrally linked to form a continuous pattern that surrounds a number of individually separated knot non-gathering parts 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-82399

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C E W A	9268-4F		
B 2 9 C 55/18		7639-4F		
B 2 9 D 7/00		2126-4F		
// B 2 9 K 27:12				
C 0 8 L 27:18				

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-249895

(22) 出願日 平成5年(1993)9月9日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 金澤 進一

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 宇野 敦史

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 四弗化エチレン樹脂多孔質体とその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 多孔質構造や柔軟性を損なうことなく、引裂強度や引張強度が改善された P T F E 多孔質体とその製造方法を提供すること。

【構成】 四弗化エチレン樹脂多孔質体の少なくとも一面に、結節間距離の収縮により形成された結節凝集部 (A) と、該結節凝集部 (A) よりも結節間距離が長い結節非凝集部 (B) とが形成され、かつ、該結節凝集部 (A) は、一体的に連結されて、個々に分断された多数の結節非凝集部 (B) のまわりを囲む形状の連続模様を形成している四弗化エチレン樹脂多孔質体。上記四弗化エチレン樹脂多孔質体を熱処理延伸により製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有する四弗化エチレン樹脂多孔質体において、該多孔質体の少なくとも一面に、結節間距離の収縮により形成された結節凝集部

(A) と、該結節凝集部 (A) よりも結節間距離が長い結節非凝集部 (B) とが形成され、かつ、該結節凝集部 (A) は、一体的に連結されて、個々に分断された多数の結節非凝集部 (B) のまわりを囲む形状の連続模様を形成していることを特徴とする四弗化エチレン樹脂多孔質体。

【請求項 2】 繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有する四弗化エチレン樹脂多孔質体を、その少なくとも一面に網状の固体構造物を密着させた状態で、300℃以上に加熱することにより、固体構造物が密着した部分には、周囲より結節間距離が収縮した結節凝集部 (A) を形成させ、固体構造物が密着していない部分には、該結節凝集部 (A) よりも結節間距離が長い結節非凝集部 (B) を形成させることを特徴とする四弗化エチレン樹脂多孔質体の製造方法。

【請求項 3】 繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有する四弗化エチレン樹脂多孔質体を、個々に分断された多数の凹部と該凹部を囲む一体的に連結された凸部を外面に形成した円筒剛体 (1) と、300℃以上に加熱した外面が平滑な円筒剛体 (2) とからなる 2 つの加熱ローラー間に、密着させながら通して熱処理することにより、円筒剛体 (1) の凸部が密着する部分には、周囲より結節間距離が収縮した結節凝集部 (A) を形成させ、円筒剛体 (1) の凹部に対向する部分には、該結節凝集部 (A) よりも結節間距離が長い結節非凝集部 (B) を形成させることを特徴とする四弗化エチレン樹脂多孔質体の製造方法。

【請求項 4】 繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有する四弗化エチレン樹脂多孔質体を、円周方向または長軸方向の多数の溝、あるいは螺旋状の溝を外面に形成した円筒剛体 (1) と、外面が平滑な円筒剛体 (2) とからなる 2 つの加熱ローラー間に、密着させながら通して、300℃以上の温度で第一回目の熱処理を行った後、円筒剛体 (1) の外面の溝が円周方向または長軸方向である場合には、第一回目の熱処理を行った四弗化エチレン樹脂多孔質体の 2 つのローラーの間に送る方向をずらし、溝が螺旋状の場合には、2 つのローラーを第一回目の熱処理における回転方向と逆方向に回転させて、第二回目の熱処理を行うことを特徴とする四弗化エチレン樹脂多孔質体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、四弗化エチレン樹脂多

孔質体に関し、さらに詳しくは、多孔質構造や柔軟性を損なうことなく、引裂強度や引張強度が改善された四弗化エチレン樹脂多孔質体とその製造方法に関する。本発明の四弗化エチレン樹脂多孔質体は、分離膜などの濾過材、電線被覆等の電気絶縁材料、人工血管やパッチ等の生体内移植材料、カテーテルや内視鏡チューブ等の医療器具など、広範な用途に用いられる。

【0002】

【従来の技術】 四弗化エチレン樹脂 (PTFE) から形成された多孔質体、特に延伸法により製造された多孔質体は、非常に細い多数の繊維 (フィブリル) とその繊維により互いに連結された結節 (ノード) とからなる微細繊維状組織を有しており、該微細繊維状組織が多孔質構造を形成している。PTFE 多孔質体は、気孔率が高く、柔軟性、可撓性、通過性に富み、しかも、製造条件を変化させることにより、孔径や気孔率を自由に变化させることができる。さらに、PTFE 多孔質体は、素材の PTFE の特徴である耐熱性、耐薬品性、非粘着性、高絶縁性、生体に対する無毒性、非炎症性、非分解性などの特性を有している。このため、PTFE 多孔質体は、分離膜等の濾過材、電気絶縁材料、人工血管やパッチ材等の生体内移植材料、カテーテルや内視鏡チューブ等の医療器具などの用途に最適である。

【0003】 一般に、延伸法により PTFE 多孔質体を製造するには、先ず、PTFE パウダーと潤滑剤を混合して、シート状またはチューブ状に押出し、これを少なくとも 1 方向に延伸し、次いで、延伸状態を固定して加熱焼結する。延伸工程において、2~3 倍から場合によっては数十倍にも昇る延伸倍率で延伸を行なうと、特に柔軟性に優れた PTFE 多孔質体を得ることができる。しかしながら、高延伸倍率により製造した PTFE 多孔質体は、70% を越える高い気孔率の多孔質構造を非常に細い繊維で構成することになるため、強度が低下し、特に引裂強度が低いという問題がある。

【0004】 例えば、PTFE 多孔質体を人工血管やパッチなど生体内移植材料用途に使用する場合には、様々な生体内の形状に適合させる必要があるため、特に柔軟性に優れていることが要求される一方、手術糸で生体内の器官と縫合するには、高い引裂強度が必要である。しかし、PTFE 多孔質体の柔軟性を高めると、引裂強度が低下するため、従来、これらの特性の両立が非常に困難であった。

【0005】 従来、これらの問題を解決する方法として、例えば、チューブ状の PTFE 多孔質体からなる人工血管の外周面に、テープ状の PTFE 多孔質体を巻き付けて加熱固定する方法が提案されている (特公昭 52-9074 号)。しかし、このような補強材により補強する方法では、PTFE 多孔質体の内外面の交通性が妨げられるため、分離膜用途では濾過液の流量が低下し、医療用途では移植手術後の組織細胞の侵入が妨げられ

て、治癒性が阻害される。しかも、このような複合化物は、製造工程が煩雑であり、使用中に複合化部分が剥離し易いという問題もある。強度に異方性のある複数のシートやチューブを積層して接着する方法も提案されているが、前記と同様の問題を生じる。

【0006】一方、加熱焼結工程において、PTFE多孔質体の一部分を他の部分より高い温度に加熱するか、あるいは、全体を均一に焼結した後、さらにPTFE多孔質体の一部を加熱して、微細繊維の切断・分解や融着合体、及び結節間の収縮による多数の結節の融着合体を起こさせる方法が提案されている（特公昭58-1656号）。この方法によれば、PTFE多孔質体の表面に、繊維の一部が切断・分解して形成された凹部と、結節が凝集して形成された凸部とからなる凹凸構造を付与することができ、それによって、多孔質構造を保持したまま、全体の強度を向上させることができる。

【0007】ところで、PTFE多孔質体の構成成分である微細繊維は、それ自体は非常に強固であるが、繊維間の接着力は比較的弱い。このため、PTFE多孔質体は、繊維を切断する方向での引裂強度に優れているものの、繊維方向は極端に弱い。上記のPTFE多孔質体に凹凸構造を付与する方法では、加熱により一部の繊維が切れて非拘束になった部分が延伸の残留歪みで収縮して凝集部分を形成し、この結節の凝集部分が強固な山脈状の凸部を形成することで、強度を向上させている。PTFE多孔質体の延伸方向が一方向の場合は、繊維の配向方向も一方向であるため、繊維が切断された部分は、それと垂直の方向の線状に凝集部分の山脈を形成するため、引裂強度の弱い延伸方向への強度向上が可能である。したがって、上記方法は、人工血管のように延伸方向と縫合糸による引裂方向がチューブの長軸方向のみにほぼ一致して限定される場合は非常に有効である。

【0008】しかし、生体内の膜状組織の補綴に使用されるシートであるパッチでは、膜面の全方向での物性を均質にする必要があるため、延伸構造が等方性の二軸延伸物を使用される。ところが、二軸延伸構造では、繊維が全方向に向いているため、前記の加熱により凹凸構造を付与する方法を適用すると、繊維の切断があらゆる方向に起こり、結節凝集による凸部の山脈状構造が形成されず、強度を向上させることができないという問題があった。

【0009】以上のように、複合化や多層化による補強法では、PTFE多孔質体の特性が妨げられる。一方、特公昭58-1656号記載の繊維の切断・分解と結節の凝集による凹凸構造の付与によって強度向上を図る方法では、繊維の配向方向と垂直方向にしか結節の凝集部分を形成することができない。また、PTFE多孔質体は、結節の凝集部分が連続している場合には、強度が向上するが、不連続に点在する状態では、凝集部分自身の強度が強くても、全体の強度は向上しない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、多孔質構造や柔軟性を損なうことなく、引裂強度や引張強度が改善されたPTFE多孔質体とその製造方法を提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、PTFE多孔質体をPTFEの融点付近かそれ以上に加熱して、多孔質構造が変形可能な状態にし、かつ、網状や凹凸構造を有する固体構造物を接触させると、結節間距離の収縮により形成された結節凝集部と、該結節凝集部よりも結節間距離が長い結節非凝集部とが形成されることを見出した。そして、固体構造物の形状や熱処理方法等を工夫して、PTFE多孔質体の少なくとも一面に、結節凝集部が一体的に連結されて、個々に分断された多数の結節非凝集部のまわりを囲む形状の連続模様、典型的には格子状模様を形成させると、多孔質構造や柔軟性を損なうことなく、強度が向上することを見出した。

【0011】この方法によれば、結節凝集部を任意の形状に制御して形成することができ、また、固体構造物の形状や熱処理方法等を変化させることにより、結節凝集部における結節間距離（平均繊維長）や結節の密度、結節非凝集部の形状や密度などを様々に変化させることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、第一に、繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有する四弗化エチレン樹脂多孔質体において、該多孔質体の少なくとも一面に、結節間距離の収縮により形成された結節凝集部（A）と、該結節凝集部（A）よりも結節間距離が長い結節非凝集部（B）とが形成され、かつ、該結節凝集部（A）は、一体的に連結されて、個々に分断された多数の結節非凝集部（B）のまわりを囲む形状の連続模様を形成していることを特徴とする四弗化エチレン樹脂多孔質体が提供される。

【0013】第二に、繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有する四弗化エチレン樹脂多孔質体を、その少なくとも一面に網状の固体構造物を密着させた状態で、300℃以上に加熱することにより、固体構造物が密着した部分には、周囲より結節間距離が収縮した結節凝集部（A）を形成させ、固体構造物が密着していない部分には、該結節凝集部

（A）よりも結節間距離が長い結節非凝集部（B）を形成させることを特徴とする四弗化エチレン樹脂多孔質体の製造方法が提供される。

【0014】第三に、繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有する四弗化エチレン樹脂多孔質体を、個々に分断された多数の凹部と該凹部を囲む一体的に連結された凸部を外面に形成した

円筒剛体(1)と、300℃以上に加熱した外面が平滑な円筒剛体(2)とからなる2つの加熱ローラー間に、密着させながら通して熱処理することにより、円筒剛体

(1)の凸部が密着する部分には、周囲より結節間距離が収縮した結節凝集部(A)を形成させ、円筒剛体

(1)の凹部に対向する部分には、該結節凝集部(A)よりも結節間距離が長い結節非凝集部(B)を形成させることを特徴とする四弗化エチレン樹脂多孔質体の製造方法が提供される。

【0015】第4に、繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有する四弗化エチレン樹脂多孔質体を、円周方向または長軸方向の多数の溝、あるいは螺旋状の溝を外面に形成した円筒剛体

(1)と、外面が平滑な円筒剛体(2)とからなる2つの加熱ローラー間に、密着させながら通して、300℃以上の温度で第一回目の熱処理を行った後、円筒剛体(1)の外面の溝が円周方向または長軸方向である場合には、第一回目の熱処理を行った四弗化エチレン樹脂多孔質体の2つのローラーの間に送る方向をずらし、溝が螺旋状の場合には、2つのローラーを第一回目の熱処理における回転方向と逆方向に回転させて、第二回目の熱処理を行うことを特徴とする四弗化エチレン樹脂多孔質体の製造方法が提供される。

【0016】以下、本発明について詳述する。本発明で使用する出発材料のPTFE多孔質体は、例えば、特公昭42-13560号に記載される方法によって製造することができる。まず、PTFEパウダーと潤滑剤を混合し、押出や圧延等により、シート状またはチューブ状に予備成形する。この予備成形物から潤滑剤を除去し、あるいは除去することなく、少なくとも一方向に延伸する。この延伸によって、PTFEパウダー同士が離れて裂けるようにしてできた亀裂状の孔間に、糸を引くように繊維が延伸方向に形成される。次いで、延伸した成形物を収縮しないように固定した状態で、PTFEの融点以上に加熱して、延伸した構造を焼結固定すると、強度の向上したPTFE多孔質体を得られる。

【0017】このように製造されたPTFE多孔質体は、微細な繊維と繊維を連結する結節部からなる微細繊維状構造を有しており、延伸倍率等の製造条件を変化させることにより、多様な繊維長、結節形状を形成することができる。PTFE多孔質体は、厚み方向を除けば、基本的に均質な微細繊維状構造を有している。したがって、PTFE多孔質体は、一般に、気孔率が高く柔軟なもの程、その強度は弱くなる。そこで、柔軟性を保ったまま、PTFE多孔質体の強度を高めるには、この均質性を崩すことが必要になる。従来技術では、延伸方向による強度の異方性を利用して、複数のPTFE多孔質体を積層する方法、あるいは表面層において繊維を切断して結節を凝集させる方法などによって、均質性を崩していたと言える。

【0018】本発明者らは、PTFE多孔質体の均質性を崩す方法として、複合化や積層化には、多孔質特性を阻害するという重大な欠点があり、他方、繊維を切断して結節を凝集させる方法は、強度を向上させるべき結節の凝集部の連絡が元の多孔質構造に依存し、しかも、通常、一方向の強度しか向上できない点に問題があると考えた。しかし、積層など補強物の追加には多孔質特性を阻害するという欠点がある以上、多孔質特性を保持したまま強度を向上させるには、結節を凝集させる方法を改良するしかないと考えた。

【0019】そこで、本発明者らは、結節の凝集を任意の形状に制御して形成する方法について検討した。その結果、PTFE多孔質体をPTFEの融点付近かそれ以上の温度に加熱して、多孔質構造が変形可能な状態にした時に、固体構造物が圧着した部分と圧着していない部分を設けると、固体構造物が圧着した部分に結節が凝集することを発見した。

【0020】この現象は、加熱状態で固体構造物の圧着を受けると、その部分の結節が厚み方向に凝集されるためと考えられる。この凝集部分は、先に述べたように強度を向上させるのである。つまり、この結節の凝集部分を連結することで全体に強度は向上し、格子状等のPTFE多孔質体に変形可能な構造とすることで、格子の孔の部分の多孔質構造を保存し、柔軟性を失わずに、強度を向上させることが可能となる。ただし、本発明は、特定の理論によって限定的に解釈されるべきではない。

【0021】固体構造物は、PTFEの融点付近かそれ以上の温度での加熱で固体でなければならないため、その材質としては、金属、セラミック、無機化合物が適しているが、PTFEなどの融点の高い弗素樹脂類を使用することも可能である。ただし、弗素樹脂類は、熱処理時にPTFE多孔質体と接着してしまうため、熱処理後、剥離して除去する必要がある。

【0022】前記の現象を利用すると、例えば、PTFE多孔質体がシートの場合、格子状の金網をシートの上に置き、十分に両者を密着させるために適当な金属板等の重石を乗せた状態で、300℃以上に加熱することによって、金網の格子が密着していた部分には、周囲から結節が凝集して、結節間距離の収縮により形成された結節が高密度に存在する凝集部が形成され、非密着部分には、結節間距離が比較的長く、結節が低密度で存在する非凝集部が形成され、その結果、金網の格子形状を版で押したように結節の凝集部分が格子状に形成される。

【0023】図1は、繊維1と該繊維を連結する結節2とからなる微細繊維状構造を有するPTFE多孔質体に、結節凝集部3と結節非凝集部4を形成した場合の微細構造を示す模式図である。図1に示すように、凝集部が一体的に連結して格子状模様を形成すると、シートの引裂強度、引張強度、破裂強度などを著しく向上させることができる。つまり格子状の補強物を一体化したのと

同様の効果がある。この効果は、例えば、金網とシート
の間に隙間があったり、また、凝集部を格子状のように
連結した形状に形成しない場合には現われず、むしろ強
度が減少する場合もある。

【0024】金網などの網状の固体構造物は、典型的に
は、格子状であるが、それに限定されず、各種の開口形
状を有する網状体を使用できる。要するに、PTFE多
孔質体の表面において、結節凝集部が一体的に連結され
て、個々に分断された多数の結節非凝集部のまわりを囲
む形状の連続模様を形成できる固体構造物であればよ
い。網状の固体構造物は、そのピッチや支柱の幅ともに
元のPTFE多孔質体の繊維長（結節間距離）の少なく
とも5倍、望ましくは10倍以上の長さとすることが、
結節凝集部を形成する上で好ましい。

【0025】結節凝集部では、元の多孔質構造に比し
て、結節密度が約1.5倍、繊維長が2/3程度に収縮
すると強度向上効果が現れるが、より効果を確実にする
ためには、結節密度が2倍以上、繊維長が1/2以下に
収縮することが望ましい。例えば、引裂強度は、元の多
孔質構造にもよるが、約2倍以上に向上する。

【0026】結節の凝集部形成は、PTFE多孔質体を
非拘束で融点付近かそれ以上に加熱すれば全体に起こす
ことが可能であるが、そうすると多孔質を無孔質なもの
へ改変することになり、柔軟性や多孔質体としての特性
を損なうことになる。本発明では、この改変を必要な部
分に限定することができ、その部分を格子状などの連続
模様にすることで強度向上効果を奏することが可能とな
る。PTFE多孔質体において、結節凝集部が増大する
と、有効膜面積が減少することになるため、分離膜用途
に不適当となるおそれがある。そこで、PTFE多孔質
体のひとつの面における結節凝集部の占める面積の割合
は、1/2未満とすることが好ましく、また、結節凝集
部においても、結節間距離をゼロにするのではなく、あ
る程度の多孔質構造を残存させることが好ましい。しか
し、多孔質構造を多少犠牲にしても、強度を保証したい
人工血管やパッチ材のような生体内移植材料では、膜面
積の50%近くが結節の凝集塊となっても治癒性を損な
うことはなく、また、柔軟性においても、硬くなる凝集
部が格子状などの連続模様で変形性をもつために、全体
としての柔軟性を失うことはほとんどない。

【0027】加熱温度は、通常、300℃以上PTFE
の分解温度以下、好ましくは300～500℃、より好
ましくは320～370℃である。PTFE多孔質体の
少なくとも一面に網状の固体構造物を密着させた状態
で、300℃以上に加熱するには、通常、高温の恒温槽
中に入れることにより行う。

【0028】前述した網状の固体構造物を利用する製造
方法以外に、シート状のPTFE多孔質体に適用するの
により簡便な方法として、加熱ローラーを利用する方法
がある。加熱ローラーとは、一般に、2つの円筒剛体を

平行に並べ、互いに逆方向に回転させ、その隙間にシー
トを挟んで一方に送りながらシートを順次加熱する装置
である。

【0029】加熱ローラーを利用するひとつの方法とし
ては、個々に分断された多数の凹部と該凹部を囲む一体
的に連結された凸部を外面に形成した円筒剛体（1）
と、外面が平滑な円筒剛体（2）とからなる2つの加熱
ローラー間に、シート状のPTFE多孔質体を挟んで、
密着させながら通して、300℃以上の温度で熱処理す
る方法がある。この熱処理により、円筒剛体（1）の凸
部に密着する部分には、周囲より結節間距離が収縮して
結節凝集部（A）が形成され、円筒剛体（1）の凹部に
対向する部分には、該結節凝集部（A）よりも結節間距
離が長い結節非凝集部（B）が形成される。

【0030】円筒剛体（1）の外面に凹凸を付与するに
は、通常、円滑な外面を有する円筒剛体の該外面に、
孔を設けることにより行うが、それに限定されない。代
表的には、外面に孔を設けた残りの部分が格子状を形成
した円筒剛体を使用する。この円筒剛体（1）の方を3
00℃以上、通常、PTFEの融点付近まで加熱してPT
FE多孔質体を処理すると、格子状の孔などの円筒剛
体外面の凹部が当たるPTFE多孔質体の部分はあまり
加熱されず、格子状部分などの円筒剛体の凸部に当たる
PTFE多孔質体の部分はより多く加熱され、先に述べ
た与熱量の不均一が生じ、加熱された円筒剛体と直接接
触部分の結節の凝集が起こり、その結果、PTFE多孔
質体に格子状などの連続模様の結節凝集部を形成させる
ことができる。加熱ローラの加熱温度は、300℃以
上、好ましくは300～500℃、より好ましくは32
0～370℃である。

【0031】図2は、格子状の凸部を外面に形成した円
筒剛体5と、円滑な外面を有する円筒剛体6とからなる
2本の加熱ローラーを用いて、シート状のPTFE多孔
質体7の熱処理を行って、格子状模様の結節凝集部が形
成されたシート8を製造する方法を示す外観略図であ
る。

【0032】ところで、微細な格子状の凸部を設けるな
ど、円筒剛体の外面に微細な凹凸構造を面状に形成する
には限度がある。しかし、この凹凸構造は、円筒剛体と
一体化している必要はない。例えば、先に述べた金網を
シート状のPTFE多孔質体と一緒に加熱ローラーに挟
み込めば、片方の加熱ローラーに凹凸が付与されてい
ることと同じ効果が得られる。また、多少熱処理工程が増
えるもののより微細な格子ができる点とローラーの作製
しやすい点から、より工業的な方法として、円周方向ま
たは長軸方向の多数の溝、あるいは螺旋状の溝を外面に
形成した円筒剛体（1）と、外面が平滑な円筒剛体

（2）とからなる2つの加熱ローラー間に、シート状の
PTFE多孔質体を挟んで密着させながら通して、30
0℃以上の温度で第一回目の熱処理を行った後、円筒剛

体(1)の外面の溝が円周方向または長軸方向である場合には、第一回目の熱処理を行ったPTFE多孔質体の2つのローラーの間に送る方向をずらし、溝が螺旋状の場合には、2つのローラーを第一回目の熱処理における回転方向と逆方向に回転させて、第二回目の熱処理を行う方法が挙げられる。

【0033】シートの同一面を加熱ローラーにより2回熱処理する方法である。この方法では、円滑な外面を有する円筒剛体(2)の方を300℃以上、好ましくは300~500℃、より好ましくは320~370℃、通常は、PTFEの融点付近まで加熱してPTFE多孔質体を処理する。円筒剛体(1)の外面の溝が円周方向または長軸方向である場合には、第一回目の熱処理を行ったPTFE多孔質体の2つのローラーの間に送る方向をずらして第二回目の熱処理を行うが、この場合、通常、30~90度、好ましくは90度ずらせる。第二回目の処理を第一回目の処理の90度角度を変えた方向するには、円筒剛体の処理可能な幅の方が製品の最大の大きさとなる。このように、シートの処理角度をずらして2回の熱処理を行うと、PTFE多孔質体の表面に、結節凝集部が一体的に連結されて、個々に分断された多数の結節非凝集部のまわりを囲む形状の連続模様、典型的には格子状模様が形成される。

【0034】一方、円筒剛体(1)に斜めの溝、つまり、立体的には螺旋状の溝が形成されている場合は、第一回目の熱処理の後、ローラーを逆回転させて再びシートの同一面を処理すれば、長尺品でも一度に処理でき、格子状模様などの連続模様が容易に形成される。しかし、この方法では、徐々にではあるがシートが一方に寄ってゆくため、偏りの防止対策が必要になる。

【0035】これらの方法によって、繊維と該繊維によって互いに連結された結節とからなる微細繊維状組織を有するPTFE多孔質体において、該多孔質体の少なくとも一面に、結節間距離の収縮により形成された結節凝集部(A)と、該結節凝集部(A)よりも結節間距離が長い結節非凝集部(B)とが形成され、かつ、該結節凝集部(A)は、一体的に連結されて、個々に分断された多数の結節非凝集部(B)のまわりを囲む形状の連続模様を形成しているPTFE多孔質体を得ることができる。結節凝集部が形成する連続模様は、代表的には格子状模様であるが、三角形以上の多角形あるいは円形や台形などの様々な形状の連続模様であってもよい。このように、結節凝集部が面状あるいは二次元的にPTFE多孔質体の膜面に沿って広がった多角形等の連続模様を形成することにより、引裂強度や引張強度などの強度特性が顕著に改善される。特に、二軸延伸されたPTFE多孔質体を出発材料として用いた場合には、本発明の方法により、強度の異方性が軽減されたPTFE多孔質体を得ることができる。PTFE多孔質体は、通常、シート状やチューブ状である。本発明の方法により結節凝集部

の連続模様を形成したシートをチューブ状にしてもよい。また、結節凝集部による連続模様は、PTFE多孔質体の両面に形成してもよい。

【0036】以上のように本発明によると、多孔質構造とその特性及び柔軟性を維持したまま、強度の向上したPTFE多孔質体を得ることが可能であり、分離膜用途における分離性、人工血管など医療埋植材料用途における治癒性において有用性が高いものである。

【0037】

【実施例】以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、物性の測定方法は、以下の通りである。

〈バブルポイント〉PTFE多孔質体をイソプロピルアルコールに含浸し、管壁の孔内をイソプロピルアルコールで充填した後、一方の面より徐々に空気圧を負荷したときに、初めて気泡が反対面より出てくる際の圧力。

(単位= kg/cm^2)

〈イソプロ流量〉PTFE多孔質体の一方の面から、イソプロピルアルコールを $1\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧で流入させたときの、膜面積 1cm^2 あたり、毎分、他方の面に浸出するイソプロピルアルコールの体積量。(単位= $\text{ml}/\text{分}\cdot\text{cm}^2$)

〈引裂強度〉PTFE多孔質体の端部より1mmの位置に、26Gの注射針で膜の内外面を貫く孔をあけ、 $0.2\text{mm}\phi$ のステンレス線をその孔に通し、ステンレス線の両端とPTFE多孔質体の他端をつかんで、引張試験機にて20cm/分の速度で引っ張ったときの抗張力値。(単位=g)

〈引張強度〉PTFE多孔質体の両端をつかんで、引張試験機にて50%/分の速度で引っ張ったときの最大抗張力値。(単位= kg/cm)

【0038】[実施例1]PTFEファインパウダー(ダイキン工業社製PTFEファインパウダーF104)100重量部に対して、潤滑油(エッソ社製SSドライゾール)22重量部を助剤として混合し、T型ダイスにて押出後、厚み0.8mmのシート状に圧延した。圧延シートから潤滑油を抽出乾燥にて除去後、長軸方向に300%、幅方向に500%延伸した。次いで、延伸シートを拘束状態でPTFEの融点以上に加熱焼結して、膜厚 $100\mu\text{m}$ 、気孔率70%、バブルポイント $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 、平均繊維長 $3\mu\text{m}$ のシート状のPTFE多孔質体を得た。

【0039】一方、金属薄板に一定間隔で切口をいれて引き延ばし、比較的凹凸のない1mm角の目で支柱幅 $250\mu\text{m}$ の幾何学的な格子状の金属網を作成した。上記で作成したシート状のPTFE多孔質体の上に、この金属網を乗せて、四方を枠に挟んで拘束状態とした。次いで、これを2枚の金属平板で挟んで、金属板と金属網が接する状態にして、350℃の恒温槽に入れて15分間

加熱した。その結果、金属網と同様の格子状に連結した結節凝集部が形成されたシート状のPTFE多孔質体を得た。このPTFE多孔質体における結節凝集部の平均繊維長は2 μ m（推定気孔率50%）で、非凝集部の平均繊維長は4 μ m（推定気孔率75%）であった。

【0040】【実施例2】直径5cm、有効チャック幅10cmの金属円筒（1）に、幅0.5mm、深さ0.5mmの溝を円周方向に1mm間隔で形成した。この溝を形成した金属円筒（1）と、内腔にヒーターを挿入し表面温度350℃にした溝のない滑面の同型の金属円筒（2）とを両者の距離が80 μ m程度となるように平行に並べ、両者の間に、実施例1と同様にして作成した未処理のシート状PTFE多孔質体を挟み、線速2cm/分の速度で送って加熱処理を施した。

【0041】次いで、上記で加熱処理したシート状PTFE多孔質体を、金属円筒（1）と（2）の間で挟む方向を90°変えた以外は、再度、同様に加熱処理した。その結果、平均繊維長1 μ m（推定気孔率50%）、幅0.5mm、支柱長さ1mmの格子状に連結した結節凝集部と、平均繊維長4 μ m（推定気孔率75%）の非凝集部とを有するシート状のPTFE多孔質体を得られた。

【0042】【比較例1】実施例1において、恒温槽処理前と同様のシート状のPTFE多孔質体を比較例1と

した。

【0043】【比較例2】実施例1において、格子状の金属網を挟まずに恒温槽にて加熱処理したものを比較例2とした。

【0044】【比較例3】実施例1と同じ大きさの格子を金属線による平織りで形成した金属網を使用したこと以外は実施例1と同様にして加熱処理したものを比較例3とした。このPTFE多孔質体では、結節の凝集部が格子状に連結して形成されず、点在していた。これは、金属網が平織りであるために、シート状のPTFE多孔質体と平面的に格子状の接触をしなかったためと考えらる。

【0045】【比較例4】実施例2において、溝を付けた金属円筒（1）を使用せず、溝のない滑面の金属円筒（2）を2本用いて加熱処理したものを比較例4とした。

【比較例5】実施例1において、280℃の恒温槽に入れて加熱処理したものを比較例5とした。

【0046】【比較例6】実施例2において、溝を付けた金属円筒（1）を加熱せずに同様の処理を行ったものを比較例6とした。以上の結果を一括して表1に示す。

【0047】

【表1】

	バブルポイント (Kg/cm ²)	インプロ流量 (ml/分・cm ²)	引裂強度 (g)			引張強度 (Kg/cm)		
			0°	45°	90°	0°	45°	90°
実施例1	0.95	15	640	560	310	2.6	2.7	2.1
実施例2	0.90	16	630	510	300	2.7	2.8	2.7
比較例1	1.0	15	380	230	90	2.1	1.9	1.1
比較例2	0.90	20	500	310	110	3.3	2.3	1.3
比較例3	0.95	15	400	250	90	2.0	1.8	0.9
比較例4	0.8	18	520	340	110	3.2	2.0	0.9
比較例5	0.95	15	350	200	85	2.7	1.8	1.2
比較例6	1.0	15	400	250	100	1.8	1.4	0.8

（脚注）表中の引裂強度と引張強度における角度は、押出方向を0°とした測定方向を表わす。

【0048】実施例1～2と比較例1～6で得られたシート状PTFE多孔質体は、いずれもその柔軟性において差はなかった。

【0049】バブルポイントとインプロ流量の測定結果によれば、実施例1～2の加熱処理シートと比較例1の未処理シートとの間に格別の差異はなく、本発明の加熱処理法による多孔質構造の阻害の程度は小さいと考えら

れる。これに対して、比較例2及び4の加熱処理では、加熱処理シートに明らかな多孔質構造の変化が認められた。

【0050】引裂強度と引張強度の測定結果によれば、実施例1～2の加熱処理シートと比較例1の未処理シートとの間に顕著な差があり、どの方向にも2倍近い強度向上が見られ、本発明の加熱処理法によって強度特性が大幅に改善されることがわかる。これに対して、比較例2及び4の加熱処理シートの場合には、未処理シートに

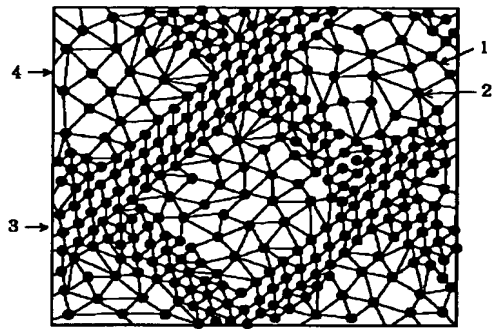
比べて若干の強度向上が見られたが著効はなく、しかも測定方向によって強度地に大幅な変動が見られる。また、比較例 3、5 及び 6 の熱処理シートの場合には、未処理シートと同等かあるいはそれよりも低い強度しか得られない。

【0051】

【発明の効果】本発明の P T F E 多孔質体は、P T F E 多孔質体が本来有する微細繊維状構造を実質的に保持し、その長所を損なうことなく、破れや引き裂きなどに強い構造であるため、分離膜などの濾過材、電気絶縁材料、生体内移植材料、医療材料などの用途に好適である。特に、P T F E 多孔質体の微細繊維状構造に基づく分離性や治癒性が必要な分離膜や人工血管やパッチ材への適用に適している。また、本発明の製造方法によれば、このような優れた特性を有する P T F E 多孔質体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】



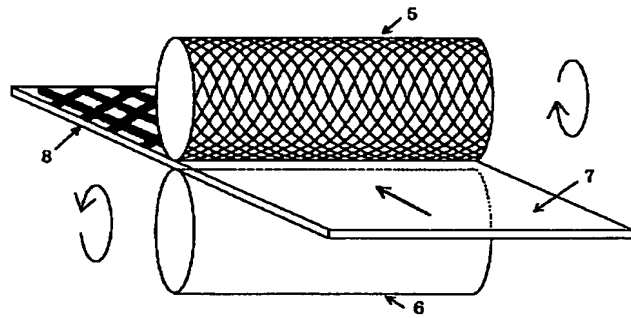
【図 1】本発明の P T F E 多孔質体の一例を示す模式図であって、その一部を拡大した図である。

【図 2】多数の溝を設けた加熱ローラーと平滑な外面を有する加熱ローラーとの間に、シート状の P T F E 多孔質体を通して加熱処理する本発明の製造方法の一例を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 P T F E 多孔質体における繊維
- 2 P T F E 多孔質体における結節
- 3 格子状に連結した、結節が凝集して高密度に存在する部分
- 4 結節が比較的低密度な部分
- 5 円筒面に格子状の凸部を設けた回転ローラー
- 6 円筒面が平滑な回転ローラー
- 7 加熱処理前の P T F E 多孔質体部分
- 8 加熱処理で格子状の結節凝集部を形成した P T F E 多孔質体部分

【図 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.